

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-262980

(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
H01M 10/30

(21)Application number : 06-079469

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1994

(72)Inventor : MAEDA REIZO

KONNO YOSHITO

NOGAMI MITSUZO

NISHIO KOJI

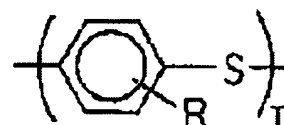
SAITO TOSHIHIKO

(54) NICKEL-HYDROGEN STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a battery having the excellent preservation characteristic, in which self-discharge is hard to be generated, by using nonwoven fabric, which is made of polyphenylene sulfide or the derivative thereof expressed by a specific formula, as a separator.

CONSTITUTION: As a separator, nonwoven fabric made of polyphenylene sulfide or the derivative thereof showed with a special formula is used. In the formula, R means an electron donative substituent. As the electron donative substituent, methyl group, hydroxyl group of amino group is desirable. Variable valency type metal ion, which is eluted from the hydrogen storage alloy into the electrolyte, is thereby arranged in an -S- group of the polyphenylene sulfide or the derivative thereof, and picked up. Consequently, the shuttle effect as a cause of the self-discharge is restricted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3268938

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-262980

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
10/30	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-79469

(22) 出願日 平成6年(1994)3月25日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 前田 礼造

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 近野 義人

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル-水素蓄電池

(57) 【要約】

【構成】 水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池であって、セパレータとしてポリフェニレンスルフィド又はその誘導体からなる不織布が用いられている。

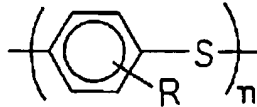
【効果】 ポリフェニレンスルフィド又はその誘導体が、自己放電の原因となる電解液中の金属イオンを捕捉し、それらの正負極板間の移動を阻止して、自己放電を起りにくくするので、保存特性に優れる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池であって、セパレータとしてポリフェニレンスルフィド又は下記化1で表されるその誘導体からなる不織布が用いられていることを特徴とするニッケル-水素蓄電池。

【化1】



〔但し、化1中のRは電子供与性の置換基である。〕

【請求項2】 前記電子供与性の置換基が、メチル基、水酸基又はアミノ基である請求項1記載のニッケル-水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はニッケル-水素蓄電池に係わり、詳しくはその保存特性を改善することを目的としたセパレータの改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、水素を可逆的に吸蔵及び放出することが可能な水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池が、エネルギー密度が高い、クリーンである、ニッケル-カドミウム蓄電池と電圧がほぼ同じであるため互換性を有する、などの利点を有することから、次世代の密閉型アルカリ蓄電池として注目されている。

【0003】 しかしながら、現在実用化されているニッケル-水素蓄電池には、さらに改善すべき幾つかの点がある。保存特性も、その一つである。すなわち、従来のニッケル-水素蓄電池には、自己放電し易いために保存特性が良くないという問題がある。

【0004】 ニッケル-水素蓄電池の自己放電は、水素吸蔵合金(M)中のNi、Co、Al、Mnなどの合金成分が電解液中に溶出して生じた金属イオン(酸化、還元によりイオン価が変化する金属イオン)が、正極側で酸化され(例えば、 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$; $\text{NiOOH} + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2$)、負極側で還元される(例えば、 $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$; $\text{M-H} \rightarrow \text{M} + \text{H}^+ + e^-$)という酸化還元反応が繰り返されること(シャトル効果)により起こると言われている。因みに、ニッケル-カドミウム蓄電池では、この種の自己放電は殆ど問題とされない。これは、ニッケル-カドミウム蓄電池の負極に用いられる酸化カドミウム(CdO)には、Co、Al、Mnなどは一般に添加されておらず、また不純物としてもこれらの金属を含有していないので、上述した反応が殆ど起こらないためである。

【0005】 本発明は、ニッケル-水素蓄電池における上述の問題を解決するべくなされたものであって、その

2

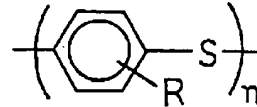
目的とするところは、自己放電が起こりにくいために保存特性に優れるニッケル-水素蓄電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係るニッケル-水素蓄電池(以下、「本発明電池」と称する。)は、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池であって、セパレータとしてポリフェニレンスルフィド又は下記化2で表されるその誘導体からなる不織布が用いられてなる。

【0007】

【化2】



【0008】 〔但し、化2中のRは電子供与性の置換基である。〕

【0009】 本発明におけるセパレータとしては、フェニレン基に、メチル基、水酸基、アミノ基などの電子供与性の置換基を有する上記化2で表されるポリフェニレンスルフィド誘導体が、好ましい。これは、金属イオンが配位したときに S^{4+} が発生し、電子供与性の置換基による安定化効果が発生するからである。

【0010】 なお、スルホン化ポリプロピレンからなるセパレータをニッケル-水素蓄電池に用いることが従来公知となっているが(特開昭62-115657号参照)、スルホン化ポリプロピレン中に含有されるイオウには非共有電子対が存在せず、それゆえこのセパレータは、金属イオンがポリフェニレンスルフィド又はその誘導体のイオウ部分に配位結合して捕捉される本発明に係るセパレータとは、全く異質のものである。

【0011】

【作用】 水素吸蔵合金から電解液中に溶出したイオン価変動型の金属イオン(この種の金属イオンがシャトル効果の原因となる。)が、ポリフェニレンスルフィド又はその誘導体中の-S-基に配位し、捕捉される。これにより、自己放電の原因となるシャトル効果が抑制される。

【0012】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】 【ニッケル-水素蓄電池の組立】

【実施例】 市販のミッシュメタル(Mm)、ニッケル、コバルト、アルミニウム及びマンガン所定の割合で秤量して混合し、アーク溶解炉を用いて熔融させた後、冷却して、組成式： $\text{MmNi}_{1.2}\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}$ で表される水素吸蔵合金塊を得、この合金塊を機械

的に粉碎して平均粒径50 μ mの水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0014】次いで、この水素吸蔵合金粉末100重量部に、0.5重量部のポリエチレンオキシドと、分散媒としての水とを加えて混練し、スラリーを調製した。

【0015】次いで、上記スラリーを容器に流し込み、そのスラリー中にニッケルめっきしたパンチングメタルからなる導電性の支持体を通して該支持体の両面に前記スラリーを浸漬塗布した後、乾燥し、加圧成形して、水素吸蔵合金電極を作製した。

【0016】負極としての上記水素吸蔵合金電極と、正極として公知の焼結式ニッケル極とを、セパレータとしてのポリフェニレンスルフィド(PPS)からなる不織布を介して渦巻き状に巻回して電極体とし、この電極体を電池缶内に収納した。

【0017】次いで、水酸化カリウムを25重量%、水酸化ナトリウムを2重量%、水酸化リチウムを1重量%含有する水溶液を電解液として電池缶内に注液した後、封口してAAサイズの本発明電池A(理論容量:1000mAh)を組み立てた。

【0018】(比較例)セパレータとして、ポリフェニレンスルフィド(PPS)からなる不織布に代えてポリアミド(商品名「ナイロン」)からなる不織布を用いたこと以外は実施例と同様にして、比較電池Bを組み立てた。

【0019】[初期の放電容量]本発明電池A及び比較電池Bについて、0.1Cで12時間充電した後、0.1Cで1Vまで放電して、初期の放電容量D1を調べた。結果を表1に示す。

【0020】[保存後の残存容量]本発明電池A及び比較電池Bについて、0.1Cで12時間充電し、45°Cで14日間保存した後、0.1Cで1Vまで放電し

て、保存後の残存容量D2を調べた。結果を表1に示す。

【0021】[保存後の放電容量]次いで、0.1Cで12時間充電した後、0.1Cで1Vまで放電して、保存後の放電容量D3を調べた。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

	放電容量 (mAh)		
	放電容量 D1	残存容量 D2	放電容量 D3
実施例	1010	402	1014
比較例	1005	58	1011

10

20

【0023】表1に示すように、本発明電池Aでは保存後の残存容量D2が大きいものに対して、比較電池Bでは保存後の残存容量D1が小さい。このことから、セパレータとして、従来広く用いられているポリアミドからなる不織布に代えてポリフェニレンスルフィドからなる不織布を用いることにより、自己放電が有効に抑制されて保存特性が顕著に向上することが分かる。

【0024】上記実施例では、セパレータとしてポリフェニレンスルフィドからなる不織布を用いた電池について説明したが、フェニレン基の水素がメチル基、水酸基、アミノ基などの電子供与性基で置換されたものを用いた場合にも、同等又はそれ以上の優れた保存特性向上効果が発現されることを確認している。

【0025】

【発明の効果】セパレータとして用いられているポリフェニレンスルフィド又はその誘導体が、自己放電の原因となる電解液中の金属イオンを捕捉し、それらの正負極板間の移動を阻止して、自己放電を起りにくくするので、保存特性に優れる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年1月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明におけるセパレータとしては、フェニレン基に、メチル基、水酸基、アミノ基などの電子供与性の置換基を有する上記化2で表されるポリフェニレンスルフィド誘導体が、好ましい。これは、金属イオンが配位したときにS δ^+ が発生し、電子供与性の置換基による安定化効果が発生するからである。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内